

ALPHA-ALUMINA POROUS AGGREGATED SINTERED COMPACT, ITS PRODUCTION AND USE THEREOF

Patent Number: JP11240777

Publication date: 1999-09-07

Inventor(s): SUGIMOTO SHOJI; TANAKA SHINICHIRO; MORI MASAhide

Applicant(s):: SUMITOMO CHEM CO LTD

Requested Patent: ☐ JP11240777

Application

Number: JP19980047260 19980227

Priority Number(s):

IPC Classification: C04B38/00 ; C04B38/00 ; B01D39/20 ; B01J21/04 ; B01J32/00 ; B01J35/04 ;
B01J37/08 ; C04B35/10

EC Classification:

Equivalents:

Abstract

PROBLEM TO BE SOLVED: To produce a porous α -alumina having a sufficiently narrow pore diameter distribution, a controlled pore diameter and a sufficiently high porosity.

SOLUTION: This α -alumina porous aggregated sintered compact has >50 vol.% porosity of pores and a pore diameter distribution of ≤ 4 ratio D_{10}/D_{90} when the pore diameters corresponding to the cumulative 10% diameter from the large diameter side of a distribution of the cumulative pore volume versus the pore diameter and the pore diameter corresponding to cumulative 90% diameter are respectively represented by the D_{10} and D_{90} . The method for producing the α -alumina porous aggregate sintered compact comprises primarily heating a formed compact or a granulated compact of aluminum hydroxide or a transition alumina containing ≥ 0.01 and ≤ 40 wt.% of α -alumina powder having ≥ 0.1 and ≤ 30 m²/g BET specific surface area and having ≥ 0.2 and < 2.0 g/cm³ density at a temperature within the range of $\geq 1,000$ and $\leq 1,300$ deg.C in air or an atmosphere of an inert gas, providing ≥ 1.3 and < 2.0 g/cm³ density and then secondarily heating the resultant formed compact or the granulated compact at a temperature within the range of ≥ 800 and $\leq 1,200$ deg.C in an atmosphere containing ≥ 1 vol.% of a halogen gas or a halogen-containing gas.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-240777

(43) 公開日 平成11年(1999) 9月7日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	F I	
C 0 4 B 38/00	3 0 3	C 0 4 B 38/00	3 0 3 Z
	3 0 4		3 0 4 Z
B 0 1 D 39/20		B 0 1 D 39/20	D
B 0 1 J 21/04		B 0 1 J 21/04	Z
32/00		32/00	
審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 6 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願平10-47260

(22) 出願日 平成10年(1998) 2月27日

(71) 出願人 000002093

住友化学工業株式会社

大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号

(72) 発明者 杉本 昭治

茨城県つくば市北原6 住友化学工業株式
会社内

(72) 発明者 田中 紳一郎

茨城県つくば市北原6 住友化学工業株式
会社内

(72) 発明者 毛利 正英

東京都中央区新川二丁目27番1号 住友化
学工業株式会社内

(74) 代理人 弁理士 久保山 隆 (外1名)

(54) 【発明の名称】 α -アルミナ多孔質凝集焼結体、その製造方法および用途

(57) 【要約】

【課題】細孔径分布が十分狭く、細孔径が制御され、かつ気孔率が十分高い多孔質 α -アルミナを提供する。

【解決手段】(1) 細孔の気孔率が50体積%を超え、かつ累積細孔容積対細孔直径分布の大径側から累積10%径、累積90%径に相当する細孔直径をそれぞれ、D10、D90としたときD10/D90比が4以下の細孔直径分布を有する α -アルミナ多孔質凝集焼結体。

(2) B.E.T比表面積が0.1m²/g以上、30m²/g以下の α -アルミナ粉末を0.01重量%以上、40重量%以下の範囲含有する密度0.2g/cm³以上、2.0g/cm³未満の水酸化アルミニウム若しくは遷移アルミナの成形体または造粒体を、1000℃以上、1300℃以下の温度範囲で空気中または不活性ガス雰囲気中で1次加熱し密度を1.3g/cm³以上、2.0g/cm³未満とした後、800℃以上1200℃以下の温度範囲で、ハロゲンガスまたはハロゲン含有ガスを1体積%以上含有する雰囲気中で2次加熱する上記

(1)に記載の α -アルミナ多孔質凝集焼結体の製造方法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】細孔の気孔率が50体積%を超え、かつ累積細孔容積対細孔直径分布の大径側から累積10%径、累積90%径に相当する細孔直径をそれぞれ、D10、D90としたときD10/D90比が4以下の細孔直径分布を有する α -アルミナ多孔質凝集焼結体。

【請求項2】BET比表面積が $0.1\text{m}^2/\text{g}$ 以上、 $30\text{m}^2/\text{g}$ 以下の α -アルミナ粉末を0.01重量%以上、40重量%以下の範囲含有する密度 $0.2\text{g}/\text{cm}^3$ 以上、 $2.0\text{g}/\text{cm}^3$ 未満の水酸化アルミニウム若しくは遷移アルミナの成形体または造粒体を、 1000°C 以上 1300°C 以下の温度範囲で空气中または不活性ガス雰囲気中で1次加熱し、密度を $1.3\text{g}/\text{cm}^3$ 以上、 $2.0\text{g}/\text{cm}^3$ 未満とした後、 800°C 以上、 1300°C 以下の温度範囲で、ハロゲンガスまたはハロゲン含有ガスを1体積%以上含有する雰囲気中で2次加熱する請求項1記載の α -アルミナ多孔質凝集焼結体の製造方法。

【請求項3】 α -アルミナ粉末のBET比表面積が $0.2\text{m}^2/\text{g}$ 以上、 $20\text{m}^2/\text{g}$ 以下である請求項2記載の α -アルミナ多孔質凝集焼結体の製造方法。

【請求項4】1次加熱温度が 1100°C 以上、 1200°C 以下の温度範囲である請求項2記載の α -アルミナ多孔質凝集焼結体の製造方法。

【請求項5】2次加熱温度が 900°C 以上、 1100°C 以下の温度範囲である請求項1記載の α -アルミナ多孔質凝集焼結体の製造方法。

【請求項6】請求項1記載の α -アルミナ多孔質凝集焼結体を用いるフィルターまたは触媒担体。

【請求項7】請求項2乃至5記載の製造方法で得られる α -アルミナ多孔質凝集焼結体を用いるフィルターまたは触媒担体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、フィルター、触媒担体等に用いられる α -アルミナよりなる多孔質凝集焼結体、その製造方法およびその用途に関する。

【0002】

【従来の技術】 α -アルミナは有機材料と比較して、耐久性、耐腐食性や耐熱性に優れるため、液体およびガス透過用の各種フィルター、触媒担体として利用されており、さまざまな製造方法が検討されているが、これまでの α -アルミナを単に焼結する製造法では十分な気孔率が得られていない。そこで、従来は焼結体中に気孔を生成するために、ウレタンフォーム、ポリスチレン樹脂粒子等の有機物を成型時に混合して焼結することで多孔質の焼結体を得ていた。この方法は昇温中に有機物が焼失し、生成した空隙を含有した焼結体を作製するものであり、例えば、気孔形成材として有機エマルジョンを用いた方法が特開平4-160078号公報等に記載されて

いる。

【0003】また、細孔径分布をコントロールする方法として、目的とする細孔径の層を多孔質の母材の上にコーティングし多層化して、粒子間を適切な粒径の粒子で充填する方法が特開平4-219128号公報等に記載されている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上記方法は、樹脂粒子の使用や、プロセスが複雑であるため工業的に必ずしも有利ではない。特にフィルター用としては、所定以上の大きさの粒子を通さないことがフィルターの基本的な機能であるから、均一な細孔径を有することが重要である。また、必要な細孔径分布は用途により異なるので、細孔径分布を制御できなければ必要なフィルターを製造することができない。さらに、気孔率が低い場合は、フィルターを通過させるために高い圧力や長時間を要するので、気孔率が高いことも重要な性能である。本発明の目的は、細孔径分布が十分狭く、細孔径が制御され、かつ気孔率が十分高い多孔質 α -アルミナを提供することにある。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、鋭意検討した結果、ある種の α -アルミナ粉末を特定量含有する水酸化アルミニウム若しくは遷移アルミナの成形体または造粒体を、特定の条件下で2段階加熱することにより、上記の目的を達成できることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0006】すなわち、本発明は、以下の(1)～(4)に関するものである。

(1) 細孔の気孔率が50体積%を超え、かつ累積細孔容積対細孔直径分布の大径側から累積10%径、累積90%径に相当する細孔直径をそれぞれ、D10、D90としたときD10/D90比が4以下の細孔直径分布を有する α -アルミナ多孔質凝集焼結体。

(2) BET比表面積が $0.1\text{m}^2/\text{g}$ 以上、 $30\text{m}^2/\text{g}$ 以下の α -アルミナ粉末を0.01重量%以上、40重量%以下の範囲含有する密度 $0.2\text{g}/\text{cm}^3$ 以上、 $2.0\text{g}/\text{cm}^3$ 未満の水酸化アルミニウム若しくは遷移アルミナの成形体または造粒体を、 1000°C 以上 1300°C 以下の温度範囲で空气中または不活性ガス雰囲気中で1次加熱し密度を $1.3\text{g}/\text{cm}^3$ 以上、 $2.0\text{g}/\text{cm}^3$ 未満とした後、 800°C 以上、 1300°C 以下の温度範囲で、ハロゲンガスまたはハロゲン含有ガスを1体積%以上含有する雰囲気中で2次加熱する上記

(1)に記載の α -アルミナ多孔質凝集焼結体の製造方法。

(3) 上記(1)に記載の α -アルミナ多孔質凝集焼結体を用いるフィルターまたは触媒担体。

(4) 上記(2)に記載の製造方法で得られる α -アルミナ多孔質凝集焼結体を用いるフィルターまたは触媒担

体。

【0007】

【発明の実施の形態】以下に本発明を詳細に説明する。本発明の α -アルミナ多孔質凝集焼結体の原料となる水酸化アルミニウムまたは遷移アルミナは、一般的な製法による市販のものを使用することができ、例えば、パイヤー法、アルミニウムアルコキシドの加水分解法、明礬法により製造された水酸化アルミニウムあるいは遷移アルミナを用いることができる。遷移アルミナは硫酸アルミニウム等のアルミニウム化合物の熱分解によって製造されたものも使用することができる。水酸化アルミニウムは1次加熱中に脱水し、遷移アルミナに変化する。

【0008】本発明に用いる α -アルミナ粉末は、一般的な製法による市販のものを使用することができるが、その結晶形は α -アルミナである必要があり、BET比表面積は $0.1\text{ m}^2/\text{g}$ 以上、 $30\text{ m}^2/\text{g}$ 以下の範囲、好ましくは、 $0.2\text{ m}^2/\text{g}$ 以上、 $20\text{ m}^2/\text{g}$ 以下の範囲である。

【0009】本発明の原料である水酸化アルミニウムまたは遷移アルミナ中への該 α -アルミナ粉末の添加方法は特に限定されないが、該 α -アルミナ粉末が均一かつ十分分散した状態で含有されている必要があり、パーティクルグラニューラやレディゲミキサー等の高速攪拌翼が装備された混合機、または、ボールミル等メディアを用いる混合方法により、乾式または水を加えた湿式にて混合分散して添加する。

【0010】本発明の α -アルミナ多孔質凝集焼結体の生成機構は、2次加熱の際に α -アルミナ粉末粒子を起点として成長し凝集して多孔質凝集焼結体を形成するものと推定される。 α -アルミナ粉末の粒径を一定とすれば、 α -アルミナ粉末の添加量が多くなるほど生成する α -アルミナ多孔質凝集焼結体の細孔径は小さくなり、 α -アルミナ粉末の添加量が少なくなるほど生成する α -アルミナ多孔質凝集焼結体の細孔径は大きくなる。また、 α -アルミナの添加量を一定とすれば、添加する α -アルミナ粉末のBET比表面積が大きいほど生成する α -アルミナ多孔質凝集焼結体の細孔径は小さくなり、 α -アルミナ粉末のBET比表面積が小さいほど生成する α -アルミナ多孔質凝集焼結体の細孔径は大きくなる。このように本発明によれば、細孔径を自由に制御することができる。

【0011】本発明において、 α -アルミナ粉末の含有量は 0.01 重量%以上、 40 重量%以下の範囲であり、 0.1 重量%以上、 35 重量%以下が好ましい。 α -アルミナの含有量が 0.01 重量%未満では、含有量を正確に確定することが困難になる上、均一に分散させることが実質的に不可能となり、細孔径分布が広くなる。 α -アルミナの含有量が 40 重量%を超えると、多孔質凝集焼結体気孔率が下がりフィルターとして特性が悪くなる。

【0012】本発明において、該 α -アルミナ粉末を含有した水酸化アルミニウムまたは遷移アルミナよりなる原料は、密度が 0.2 g/cm^3 以上、好ましくは 0.25 g/cm^3 以上の密度に圧密され成形または造粒されている必要がある。密度が 0.2 g/cm^3 未満であると、独立した α -アルミナ粒子よりなる粉末が生成し、成形体または造粒体の形状を保持せず、多孔質凝集焼結体が生成しない。

【0013】また、該密度を 0.2 g/cm^3 以上の成形体または造粒体とするために、一軸プレス成形、ラバープレス成形等の成形方法により成形体を作製したり、皿型造粒機、スプレッドライヤーやローラーコンパクターにより造粒体を作製したりすることができる。

【0014】本発明における1次加熱は、空気中または、窒素やアルゴン等の不活性ガス中において行う。加熱に用いる装置は必ずしも限定されず、シャトル炉等のバッチ式炉、トンネル炉等の連続炉等の所謂、加熱炉を用いることができる。温度範囲は 1000°C 以上、 1300°C 以下、好ましくは 1050°C 以上、 1250°C 以下である。 1300°C を超えると α -アルミナが生成し、細孔径制御が不可能になるとともに、気孔率が下がる。La、Si等の α -アルミナの生成を阻害する元素の添加は、細孔径制御の安定化に有効である。 1000°C 未満であると、独立した粒子よりなる α -アルミナ粉末が生成し、成形体または造粒体の形状を保持せず、多孔質凝集焼結体が生成しない。

【0015】本発明における2次加熱は、ハロゲンガスまたは、ハロゲン化水素等のハロゲン含有ガスを1体積%以上、好ましくは5体積%以上、さらに好ましくは15体積%以上含んだ雰囲気中で加熱する。2次加熱に用いる装置も必ずしも限定されず、シャトル炉等のバッチ式炉、トンネル炉等の連続炉等の所謂、加熱炉を用いることができる。ただし、加熱炉はハロゲンガスまたは、ハロゲン化水素等のハロゲン含有ガスと、希釈に用いる空気等で使用温度範囲で腐食されない材質で構成されていることが好ましく、更に雰囲気を調整できる機構を備えていることが望ましい。ハロゲンガスまたは、ハロゲン化水素等のハロゲン含有ガスの濃度が1%未満であると、本発明が目的とする細孔径分布が狭く、気孔率の高い多孔質凝集焼結体は生成しない。2次加熱の温度範囲は、 800°C 以上、 1300°C 以下、好ましくは 900°C 以上、 1200°C 以下、さらに好ましくは 950°C 以上、 1150°C 以下である。 1300°C を超えると焼結が進み気孔率が50体積%を下回るようになり、 800°C 未満であると反応に要する時間が著しく長くなる。ハロゲンとしてはフッ素、塩素、臭素、ヨウ素のいずれも用いることができるが、中でも塩素が好ましい。

【0016】また、上記の1次加熱温度は、2次加熱温度より 30°C 以上、 200°C 以下の範囲で高い方が好ましい。温度差が 30°C より小さいかまたは 200°C より

大きいと、多孔質凝集焼結体の細孔径分布が広がることがある。必要に応じて、2次加熱後多孔質凝集焼結体の機械的強度をあげるために恒温に加熱することは有効である。

【0017】本発明において、加熱は空气中または不活性ガス中における1次加熱と、ハロゲンガスまたは、ハロゲン化水素等のハロゲン含有ガスの濃度を1体積%含んだ雰囲気中における2次加熱を、同一の装置で連続的に行うことができる。

【0018】1次加熱後の成形体密度は 1.3 g/cm^3 以上、 2.0 g/cm^3 未満であることが必要である。 1.3 g/cm^3 未満であると、独立した粒子よりなる粉末が生成し、成形体または造粒体の形状を保持せず、多孔質凝集焼結体が生成しない。 2.0 g/cm^3 以上であると、 2.0 g/cm^3 ですでに α -アルミナの理論密度である 3.99 g/cm^3 の50%を上回っているため、高い気孔率を有する多孔質凝集焼結体は得られない。

【0019】本発明により得られる α -アルミナ多孔質凝集焼結体は、細孔分布径範囲が狭く、累積細孔容積対細孔直径分布の大径側から累積10%径、累積90%径に相当する細孔直径をそれぞれ、D10、D90としたときD10/D90比が4以下となる。本発明の α -アルミナ多孔質凝集焼結体を濾過層として適切にハウジングすることによりフィルターを製造することができる。得られるフィルターは、気体、液体の濾過等に用いることが用途を特に限定するものではない。

【0020】触媒担体の製法の説明

本発明により得られる α -アルミナ多孔質凝集焼結体を触媒担体とし、適切な活性元素を担持することで触媒として用いることができる。例えば、 α -アルミナ多孔質凝集焼結体を分解性銀溶液に含浸した後、加熱還元することで適切な量の金属銀微粒子を担持したエチレンオキシド製造用銀触媒が得られる。

【0021】

【実施例】以下に本発明を実施例により説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。なお、本発明における、各種測定は次のようにして行った。

【0022】1. 多孔質凝集焼結体密度、気孔率、細孔径分布（平均細孔径、累積細孔容積対細孔直径分布）、成形体の1次加熱後密度

水銀ボロシメータ（ユアサイオニクス製、オートスキャン60）を使用して測定、算出した。

2. 成形体密度

寸法と重量から算出した。

3. 結晶相の同定

X線回折法（株式会社リガク製、RAD-C）により測定した。

【0023】実施例1

アルミニウムアルコキシドの加水分解法による水酸化アルミニウム 2.2 kg （アルミナに換算して 1.7 kg ）に α -アルミナ粉末AKP-53（商品名）（BET比表面積 $13.2\text{ m}^2/\text{g}$ ）を 40 g （アルミナ換算で2.3重量%）湿式混合により添加した。湿式混合は、パーティカルグラニュレータ（パウレック製）を使用し、水 2.2 kg を加えて行った。混合物を乾燥機により 200°C の温度設定で20時間乾燥させた。乾燥させた原料を 300 kg/cm^2 の圧力で直径 20 mm 厚さ 5 mm のペレットに一軸プレスにより成形した。成形体の嵩密度は 1.1 g/cm^3 であった。成形体は2個作製し、1個を、アルミナ製ボートに乗せ、雰囲気吹き込み口と反対側に排出口を設けた石英ガラス製炉芯管を有した管状炉に設置した。空气中 1150°C で1時間加熱した後、密度を測定した結果、 1.60 g/cm^3 であった。同一の炉に未加熱の成形体1個を同様に設置し、空气中 1150°C で1時間加熱した後、続いて 1100°C に温度を下げて塩化水素ガス100%の雰囲気中に切り替え、1時間加熱後、雰囲気を空気に切り替えて自然放冷した。生成した α -アルミナ多孔質凝集焼結体の平均細孔径は $0.31\text{ }\mu\text{m}$ 、気孔率は54.4体積%であった。図1より求めると、累積細孔容積対細孔直径分布のD10は $0.8\text{ }\mu\text{m}$ 、D90は $0.45\text{ }\mu\text{m}$ であり、D10/D90=1.8となり細孔直径分布は狭かった。

【0024】実施例2

住友化学製 γ -アルミナ粉末のAKP-G15（商品名） 45 g に住友化学製 α -アルミナ粉末AKP-30（商品名）（BET比表面積 $6.3\text{ m}^2/\text{g}$ ）を 5 g （10重量%）湿式混合により添加した。湿式混合は、水 200 g 中に γ -アルミナと α -アルミナ粉末を超音波を使用して分散させ、ロータリーエバポレータを使用して乾燥させた。乾燥させた原料を 300 kg/cm^2 の圧力で直径 20 mm 厚さ 5 mm のペレットに一軸プレスにより成形した。成形体の嵩密度は 0.9 g/cm^3 であった。この成形体を、アルミナ製ボートに乗せ、雰囲気吹き込み口と反対側に排出口を設けた石英ガラス製炉芯管を有した管状炉に設置した。空气中 1150°C で1時間加熱した。成形体の密度は 1.60 g/cm^3 であった。同一の炉に同様に設置し、塩化水素50体積%+窒素50体積%の雰囲気中、 980°C で1時間加熱した。生成した多孔質凝集焼結体の平均細孔径は $0.15\text{ }\mu\text{m}$ 、気孔率は56.9体積%であった。図2より求めると、累積細孔容積対細孔直径分布のD10は $0.75\text{ }\mu\text{m}$ 、D90は $0.40\text{ }\mu\text{m}$ であり、D10/D90=1.9となり細孔直径分布は狭かった。

【0025】実施例3

α -アルミナ粉末の添加量を 19.3 g （30重量%）とした以外は実施例2と同様にして原料調製および加熱を行った。成形体の嵩密度は 1.0 g/cm^3 であつ

た。一次加熱後の成形体の密度は 1.8 g/cm^3 であった。生成した多孔質凝集焼結体の平均細孔径は $0.31\text{ }\mu\text{m}$ 、気孔率は $54.7\text{ 体積}\%$ であった。図3より求めると、累積細孔容積対細孔直径分布の D_{10} は $0.65\text{ }\mu\text{m}$ 、 D_{90} は $0.33\text{ }\mu\text{m}$ であり、 $D_{10}/D_{90}=2.0$ となり細孔直径分布は狭かった。

【0026】比較例1

実施例2と同様に、 γ -アルミナに α -アルミナ粉末を湿式混合により添加し乾燥させた原料を成形した成形体を、 α -アルミナにするため、空气中 1300°C で2時間加熱した。生成した焼結体の平均細孔径は $0.055\text{ }\mu\text{m}$ 、気孔率は $32.4\text{ 体積}\%$ であった。図4より求めると、累積細孔容積対細孔直径分布の D_{10} は $10\text{ }\mu\text{m}$ 、 D_{90} は $0.025\text{ }\mu\text{m}$ であり、細孔直径分布は広かった。直径 $10\text{ }\mu\text{m}$ 以上の細孔が含まれ気孔率が低いためフィルターへの利用には不向きである。

【0027】比較例2

一次加熱温度を 900°C とした以外は実施例3と同様に

加熱を行った。一次加熱後の密度は 1.1 g/cm^3 であった。二次加熱後、成形体は触れると崩れ形状を保持せず、多孔質凝集焼結体ではなく α -アルミナの粉末が生成した。

【0028】

【発明の効果】本発明の α -アルミナ多孔質凝集焼結体は、細孔直径分布が狭く、気孔率が高く、液体またはガスの透過用等の透過効率が良好なフィルター等の触媒効率の良い触媒担体として用いることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】実施例1で水銀ポロシメーターを用いて測定された累積細孔容積対細孔直径分布を示す。

【図2】実施例2で水銀ポロシメーターを用いて測定された累積細孔容積対細孔直径分布を示す。

【図3】実施例3で水銀ポロシメーターを用いて測定された累積細孔容積対細孔直径分布を示す。

【図4】比較例1で水銀ポロシメーターを用いて測定された累積細孔容積対細孔直径分布を示す。

【図1】

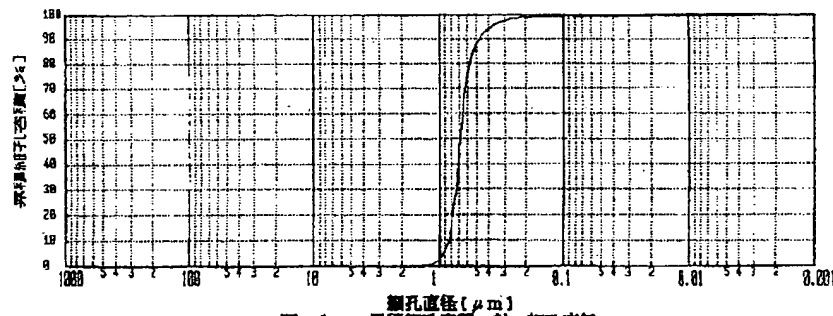


図 1. 累積細孔容積 対 細孔直径

【図2】

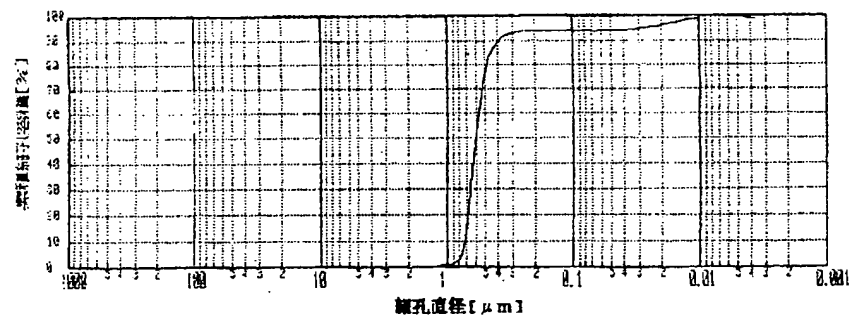


図 2. 累積細孔容積 対 細孔直径

【図3】

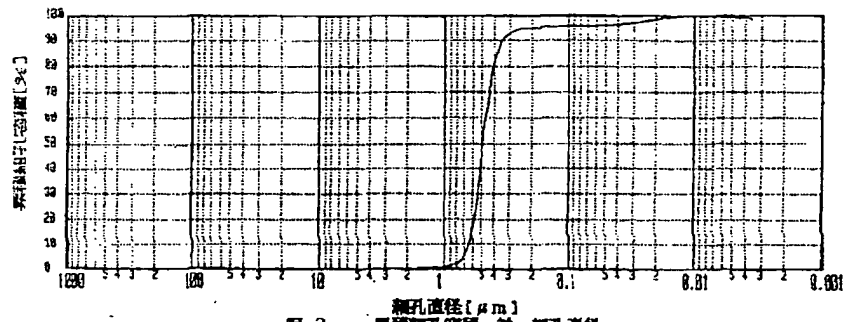


図3. 累積孔容積 対 細孔直径

【図4】

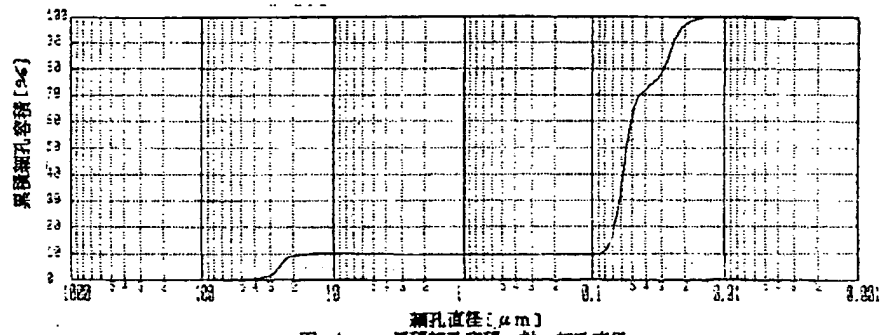


図4. 累積孔容積 対 細孔直径

フロントページの続き

(51)Int. Cl.⁶

識別記号

F I

B 01 J 35/04

B 01 J 35/04

B

37/08

37/08

C 04 B 35/10

C 04 B 35/10

B